

A METHOD OF OBTAINING LEAD AND ORGANOLEAD FROM CONTAMINATED MEDIA USING METAL ACCUMULATING PLANTS

Publication number: JP7508206T

Publication date: 1995-09-14

Inventor:

Applicant:

Classification:

- International: C02F3/32; C12S1/00; C22B3/18; C22B13/00;
C02F3/32; C12S1/00; C22B3/00; C22B13/00; (IPC1-7):
C02F3/32; C22B13/00

- european: C02F3/32B; C22B3/18; C22B13/00

Application number: JP19930505599T 19930628

Priority number(s): WO1993US05996 19930628; US19920908279
19920702

Also published as:



WO9401367 (A1)



EP0648192 (A1)



US5320663 (A1)



EP0648192 (A0)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP7508206T

Abstract of corresponding document: **WO9401367**

It has been found that (Ambrosia sp.) and (Apocynum sp.) accumulate lead in the leaves, stems, and roots when it grows in soil containing organic or inorganic species of lead. Lead is accumulated in the leaves and stems to a greater extent than in most other plants. Lead can be economically recovered from contaminated soil and sludge by harvesting (Ambrosia sp.) or (Apocynum sp.) grown in media containing high concentrations of lead.

It has been found that Ambrosia sp. and Apocynum sp. accumulate lead in the leaves, stems, and roots when it grows in soil containing organic or inorganic species of lead. Lead is accumulated in the leaves and stems to a greater extent than in most other plants. Lead can be economically recovered from contaminated soil and sludge by harvesting Ambrosia sp. or Apocynum sp. grown in media containing high concentrations of lead.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-508206

第2部門第1区分

(43)公表日 平成7年(1995)9月14日

(51) Int.Cl.⁶ 譲別記号 庁内整理番号 F I
C 02 F 3/32 7305-4D
C 22 B 13/00 8417-4K

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-505599
(86) (22)出願日 平成5年(1993)6月28日
(85)翻訳文提出日 平成6年(1994)12月30日
(86)国際出願番号 PCT/US93/05996
(87)国際公開番号 WO94/01367
(87)国際公開日 平成6年(1994)1月20日
(31)優先権主張番号 908, 279
(32)優先日 1992年7月2日
(33)優先権主張国 米国(US)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), CA, JP

(71)出願人 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州19898ウイル
ミントン・マーケットストリート1007
(72)発明者 カニンガム, スコット・ダニエル
アメリカ合衆国ペンシルベニア州19317チ
ヤズフォード・フェアビルロード245
(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54)【発明の名称】 金属蓄積性植物を用いて汚染媒体から鉛及び有機鉛を得る方法

(57)【要約】

アンブロシア種及びアポシヌム種は、鉛の有機又は無機種を含む土壌で生育せしめると葉、幹及び根に鉛を蓄積することが見いだされた。鉛は他のほとんどの植物の場合により多量に葉及び幹に蓄積される。高濃度の鉛を含む媒体中で生育させたアンブロシア種又はアポシヌム種を収穫することにより、汚染土壌及びスラッジから鉛を経済的に回収することができる。

特表平7-508206 (2)

請求の範囲

- (1) アンブロシア種(*Ambrosia sp.*)又はアポシヌム種(*Apocynum sp.*)の生育に適した条件下において有機又は無機船種を含む媒体中で1つのそれ以上のアンブロシア種又はアポシヌム種植物を、植物部分が船を蓄積するに十分な時間生育せしめ、
 - (1) 媒体から植物を収穫し、
 - (2) 船を濾縮する段階から成る、船を含む媒体から船を得る方法。
- 媒体が液体媒体、固体媒体、半固体媒体又はそれらの組み合わせである請求の範囲第1項に記載の方法。
- 植物の生育に必要な養分を媒体に加えることをさらに含む請求の範囲第1項に記載の方法。
- 媒体が土壤、スラッジ又はたい肥である請求の範囲第2項に記載の方法。
- 収穫を植物部分について行う請求の範囲第1項に記載の方法。
- 収穫後に植物の生育を継続するに十分な植物の部分が残る請求の範囲第5項に記載の方法。
- 植物部分の脱水、焼却、熔融、好気的消化又は嫌気的消化により船の構造を行う請求の範囲第1項に記載の方法。
- 船が植物の乾燥重量1kg当たり約1000mg Pb～約8000mg Pbの濃度で蓄積される請求の範囲第1項に記載の方法。
- アンブロシア種又はアポシヌム種を2回又はそれ以上収穫する請求の範囲第1項に記載の方法。
- (1) アンブロシア種又はアポシヌム種の生育に適した条件下

明細書

金属蓄積性植物を用いて汚染媒体から船及び有機船を得る方法

発明の分野

本発明は多量の船をその組織中に蓄積して汚染土壤及び水を浄化する(*remediate*)能力を有する緑色植物の利用に関する。特に本発明はアンブロシア種(*Ambrosia sp.*) (ブタクサ)及びアポシヌム種(*Apocynum sp.*) (バシクルモン)のこの能力における利用、及び船及び船含有(有機船)化合物の浄化に関する。

背景

近年、重金属による土壤及び地下水の汚染が重大な環境的危険として認識されてきた。重金属は比較的低濃度ではほとんどの野生生物及び人間に毒性であることが知られている。船、白金、水銀、カドミウム、コバルト、亜船、錫、ヒ素及びクロムなどの元素は多くの工業的用途で用いられ、有意な量のこれらの金属が工業廃水中に見いだされることが多い。重金属は有害生物防除剤又は除草剤として用いられる有機殺虫剤及び有機船、ならびに石油工業の副生成物として生産されるニッケルチトラカルボニル及びテトラエチル船などの有機形態でも見いだされる。

毒性化学品を含む土壤及び地下水の浄化のために多くの方法が記載されてきた。これらの方は主に汚染媒体の濃縮及び除去又は封じ込め、あるいは毒素を毒素により不活性な形態に変換するための微生物の利用に集中している。Revie et al. (米国特許第4,826,

602号明細書)は、廃水をシードモナス マルトフィリカ (*Pseudomonas maltophilia*) ATCC 53510と接触させると重金属のイオン種の濃度が低下することを主張している。Colaruoilo et al. (米国特許第4,511,657号明細書)は危険性のある(*obnoxious*)廃棄物、特にハロゲン化有機化学品廃棄物 (米国特許第4,493,895号明細書)の処理のために特別に適応させた培養微生物の利用につき記載している。

バイオリアクターの利用及び自生ミクロフロラのその場剤は土壤及び地下水の汚染除去のために一般に行われている2つの方法である。バイオリアクターはトリクロロエチレン、フェノール及びトルエンを含む多様な毒性汚染物の生物浄化(*bioremediation*)のために微生物を用いるように設計された。(Folsom et al. 1991 *Applied and Environmental Microbiology*, 57: 1602-1608)。その場生物浄化は、養分及び酸素を加えることにより増殖する自生の汚染物一分解性微生物の育成を含む。Raymond (米国特許第3,846,290号明細書及び米国特許第4,588,506号明細書)は、汚染された環境に微生物を加えず、地下水を汚染している炭化水素の生物酸化を刺激するために酸素及び養分を供給する方法を記載している。

上記で引用した方法は有用であり、土壤及び水性環境の両方から毒性化合物を除去するために微生物を用いることができることを明らかに示している。しかし既存の文献において概略が示されている方法にはいくつかの欠点がある。文献に示されている実施例には、自然に存在する、又は遺伝子操作された特定のバクテリア又は酵母の培養物を用いた、あ

特表平7-508206 (3)

あるいは自生微生物による生物学的処理の前に毒性汚染物の苛酷な化学的予備処理を用いた環境の汚染除去が記載されている。特定の有機汚染物の分解のために特に選ばれた特定の微生物の単離又は操作、培養及び接種は労働集中的であり、時間の浪費である。バイオリアクターは養分添加、温度、pH及び湿度をより厳密に制御して有効な微生物成長を可能にすることができるが、生物浄化計画の場合、材料をポンプで押し出すか、又は振り起こさねばならず、土壤を取り扱って分類しなければならず、これも労働集中的である。その他の方法を利用した生物浄化の試みは、ある種の毒性化合物の段階において有効であったが、金属及び有機金属汚染の特定の問題に向けられてはこなかった。これらの方法に伴う多くの問題は、土壤及び地下水を重金属種から浄化する簡単でより経済的に魅力のある方法のための緑色植物の利用に注目する動機を与えた。

多くの植物種がある種の金属をその葉、軸及び根に異なる程度で蓄積することがしばらく前から知られていた。(Baker et al., Ecophysiology of Metal Uptake by Tolerant Plants In: "Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects" A. J. Shaw (ed.) CRC Press (1989))は、金属を含む環境への緑色植物の応答は金属種の能動的な排除から蓄積及びさらに過蓄積への耐性までの範囲に及び、過蓄積の場合は濃度が植物の乾燥成分の1%以上にも近付くことができる事を記載している。植物による金属の蓄積及び過蓄積の現象は広範囲の植物界にわたって示されており、現在までどの群のどの植物が金属蓄積体(accumulators)及び/又は過蓄積体として機能するかを

予想することができなかった。さらに問題を複雑にしているのは、1つの金属種の過蓄積体として分類することができる植物が他の金属種にはほとんど耐性であることができないという事実である。従って現象は植物の種類に特異的であるのみでなく、金属種に關しても特異的である。

(Baker et al., Ecophysiology of Metal Uptake by Tolerant Plants In: "Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects" A. J. Shaw (ed.) CRC Press (1989))。例えばアリスム(Alyssum)の種々の種が $13400\mu\text{g Ni/g}$ の量にも達するニッケルの過蓄積体であることが知られているが、他の金属の過蓄積体であるとは思われない。他方トラスピ種(Thlaspi sp.)はニッケル、亜鉛及び鉛を含む多様な金属の過蓄積を示す。今日までに鉛を蓄積する最大の能力が示されている植物はトラスピ ロツンジフロイウム(Thlaspi rotundifolium)であり、植物の乾燥重量1g当たり $8200\mu\text{g}$ のPbの量に達する。(Baker et al., Ecophysiology of Metal Uptake by Tolerant Plants In: "Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects" A. J. Shaw (ed.) CRC Press (1989))。多くの既知の過蓄積体の概要がBaker et al., Terrestrial high plants which hyperaccumulate metallic elements-a review of their distri

bution, ecology and phytochemistry, Biorecovery, 1, 81, (1989)に記載されており、その記載事項は引用することにより本明細書の内容となる。

植物による金属の蓄積及び過蓄積の研究を取り巻く仕事は、金属汚染の指示体として、及び食物作物中の毒性金属蓄積を予防するための研究モデルとしてこれらの植物の利用の傾向に集中してきた。汚染環境から金属を抽出するための手段としての蓄積現象の利用の概念は、R. L. Chaney, Plant Uptake of Organic waste constituents In: "Land Treatment of Hazardous Wastes", Parr et al. (ed.) Noyes Data Corporation New Jersey (1983)により論議された。Chaneyは、ニッケル及び銅の過蓄積体がこれらの金属を乾燥植物重量の1%もの多量まで蓄積することが知られていることに言及し、土地処理部位(Land treatment sites)からのこれらの金属の生物濃縮に用いることができるとしている。しかしChaneyは生物濃縮を行う方法は記載していない。

Takashi Utsunomiya (日本特許公開57000190)は、汚染土壤で植物を栽培し、植物が成長のある段階に達した後に該土壤から植物を除去する段階により、汚染土壤から重金属、特にカドミウム及び水銀を除去するためにポリゴナセアエ(Polygonaceae)属の植物を含む種々の植物を用いることを記載している。Utsunomiyaはこれらの植物におけるある種のグリコシド化合物の存在と所望の金属を蓄積するその能力の間の、定義の貧弱な関連性も

記載している。Utsunomiyaは水性環境を金属汚染から浄化するためには水耕系においてこれらの植物を利用することも予期している。Utsunomiyaの発明は、有根又は無根鉢種の濃縮のためのこれらの植物の利用は記載していない。さらにUtsunomiyaにより用いられた植物は 100 ppm 以下の量にしか金属を蓄積せず、有意な金属蓄積体であると考えられる植物の種類の範囲外にあり、毒性金属の濃縮のためのこれらの植物の実際上の有用性に疑問がある。

M. Rogmans (ドイツ特許公開3921336)もカドミウム、鉛及び亜鉛を含む液性汚染物から土壤を浄化するためのポリゴナム種(Polygonum sp.)の利用の方法を記載している。Rogmansは、高金属容量細胞系の選択及びこれらの細胞の再生による新規な重金属耐性植物の形成を介したポリゴニウム種の重金属耐性株の生産も記載している。Rogmansはこの目的のためのアンブロシア種又はアボシヌム種の利用は記載していない。

Menser, H. A. et al., Environmental Pollution 18 (2), 87-95, (1979)は、市の埋め土から単離した普通のブタクサ(アンブロシア アルテミシイフォリア(Ambrosia artemisiifolia))及びヤナギタデ(ポリゴナム ベンシルバニクム(Polygonum perfoliatum))を含む数種の植物の、Mn, Cu, Co及びPbを含む種々の重金属の濃度に関する分析を記載している。両植物に関して記載されたPbの最高濃度は植物の乾燥重量の 3.68 ppm であった。Menserはブタクサ又はバシクルモンによる鉛の蓄積又は過蓄積は記載していない。

特表平7-508206 (4)

土壤、水及び他の汚染媒体を重金属から浄化する目的に用いる植物に対する必要条件は、理想的にはそれが所望の重金属の蓄積体であり（すなわち地上組織中に少なくとも 1000 mg/kg の量を蓄積でき）、広範囲の天候及び環境条件に耐える頑丈な植物であり、成長が遠くで成長季節当たりに数回の収穫ができることがある。さらに水耕成育条件に容易に適応する植物はいくつかの利益を生ずる。そのような植物としてアンブロシア属（ブタクサ）及びアボシヌム属（バシクルモン）の植物を提供し、汚染土壤、水及び他の媒体を船及び有機船化合物から浄化する方法を提供するのが本発明の目的である。

発明の概略

本発明は有機及び無機形態の種々の種の船で汚染された土壤、水及び他の媒体を、

（1）アンブロシア種又はアボシヌム種の生育に適した条件下において有機又は無機船を含む媒体中で1つ又はそれ以上のアンブロシア種又はアボシヌム種植物を、植物部分が船を蓄積するのに十分な時間生育させ、

（11）媒体から植物を収穫し、

（111）船を還元する

段階から成る方法により該船から浄化する（remediating）方法に関する。

発明の詳細な記述

本開示及び請求の範囲の範囲内で、多くの用語が用いられる。

“汚染媒体”という用語は地殻的周囲量より多量の重金属、特に船を含む雨水、土壤、沈降物、スラッジ又はたい肥材料（composted materials）、あるいは植物媒体を言う。

本発明は船の種々の有機又は無機種で汚染された土壤、地下水、廃水、水処理スラッジ及びたい肥材料を、アンブロシア属（ブタクサ）又はアボシヌム属（バシクルモン）の植物を作物の形態で生育させ、植物の葉及び幹の部分に船種を蓄積させることにより、浄化する方法を提供する。植物は収穫し、船種は環境的に受容できる回収又は廃棄のために加工する。

A. ビデンタタ（*A. Bidentata*）（ラヌスリーフ ブタクサ）、A. トメントサ（*A. tomentosa*）（スケレントリーフ バーセージ）、A. グライ（*A. grayi*）（ウーリーリーフ バーセージ）、A. トリフィダ（*A. trifida*）（ジャイアント ブタクサ）及びA. プリオストキア（*A. pallotostachya*）（ウェスタン ブタクサ）を含むいづれのアンブロシア種も用いることができる。しかし普通のブタクサであるA. エラチオル（*A. elatior*）又はA. アルチミシフォリア（*A. artemisifolia*）が最も好ましい。アボシヌム アンドロサエミフォリウム（*A. pycnum androsaemifolium*）（スプレディング バシクルモン）を含むいづれのアボシヌム種も用いることができるが、アボシヌム カンナビヌム（*A. pycnum cannabinum*）（ヘンプ バシクルモン又はインディアン バシクルモン）が最も好ましい。ブタクサ又はバシクルモンは作物定植（crop setting）で種子から生育させることができ、あるいは未成熟の植物を用いることができる。植物の生育のための条件は変えることができるが、最も好ましいのは、植物の収穫可能な部分に最短時間で最大量の船を蓄積させる条件である。

“水耕”という用語は土壤ではなく、溶解した無機養分を含む水中における植物の栽培を言う。

“水耕溶液（hydroponic solution）”という用語は水耕系で植物の生育の維持に用いられる液体媒体を言う。

“水耕系”という用語は、植物の根が液体と一定の接触を保てるよう植物を挿入することができる場所を含み、液体を満たした槽が組み込まれ、該槽は流入口と出口の両方を有し、該液体が変化する流量又は一定の流量で槽を通過することができる、植物を水耕により生育させる方法を言う。

“蓄積体”という用語は、Mが重金属の種である場合に 100 mg M/kg （植物組織の乾燥重量）より多量の重金属を蓄及び幹に蓄積する能力を有する緑色植物を言う。

“汚染物”と言う用語は、汚染媒体中に存在し、元素及びイオン種を含む重金属、及び関連有機金属化合物を含む毒性種を言う。

“片側施肥（side dressing）”という用語は、畑の表面上に養分をばらまくのと反対に、成育中の植物に養分を適用することを言う。

“植物部分”という用語は、重金属を蓄積することができるいづれの部分も言い、葉、幹、花、果実、種子及び根が含まれる。

“過蓄積”という用語はその乾燥重量 1 kg 当たり $10,000 \text{ mg}$ （1%）と等しいかそれより多量の金属種を蓄積することができる植物を言う。

“有機船”という用語は船と炭素置換基の両方を含む化合物を言う。“有機船”と“有機船種”は同一の意味を有するものとする。

重金属蓄積植物による浄化のために汚染部位を準備する場合、多くの因子を考慮する必要がある。一般に浄化の開始の前に克服するべき問題を決定するためにその部位の深さにおける評価が必要である。汚染物の深さは問題の植物の有効な根付きの深さ以内でなければならない、あるいは物理的手段によりその深さ以内にしなければならない。有効な根付きの深さは植物の遺伝子型、環境的因子（水及び養分の利用性及び配置など）ならびに土壤断面内の物理的又は化学的制限に依存する。汚染物の濃度も重要であり、この方法による浄化の経費及び可能性を考慮する場合、調節限界及び浄化のために許される時間の評価が因子となる。浄化を必要とする他の材料の存在ならびに植物の寿命へのその影響及び勧告される人間の暴露量、ならびにその存在及び取り扱いに伴う環境的危険も考慮しなければならない因子である。

汚染媒体の種々の物理的及び化学的性質の評価は、その部位の初期の評価に含まなければならない。媒体は植物の生育を支持することができなければならず、あるいはそうできるようにしなければならない。この制限は高密度、透通性、剪断強さ、保水容量、酸素透通性、ならびに水平及び垂直断面の両方における可変性に関する意味を含んでいる。浄化するべき材料の物理的性質をこれらの必要条件に沿うようにするのは、增量剤（有機物質、スラッジ、たい肥など）、化学的成分（硫酸カルシウム、石灰、硝酸など）の添加、あるいは機械的手段による土壤表面の物理的擾乱によることができる。

土壤の化学的性質も浄化法の効率に影響を与え、好ましい条件が植物の生育速度及び土壤中の船の生物利用性の両方を最大にする。船の浄化の場合、土壤の好ましいpHはpH 5～pH 8の範囲である。

特表平7-508206 (5)

リン酸塩はブタクサ又はバシクルモンの生育にとって必要条件であり、土壌は植物の成育に適応する量にリン酸塩濃度を維持するよう改良される。しかし高濃度のリン酸塩はリン酸鉛の形成を促進し、それは鉛を沈殿させて植物が利用できる可溶性鉛の量を減少させるので、土壌中の鉛の溶解性に関してリン酸塩の添加を監視しなければならない。同様にしてアルカリ性土壌は急速に酸性化すると利用できる可溶性鉛の量を急速に増加させ、植物毒性を生ずるか、又は地下水に汚染を寄せしめるので、急速に酸化することはできない。鉛の生物利用性を最大とし、植物の毒性を最小とするための土壌の化学的調節には、汚染媒体における鉛の濃度の測定及びそれに従う土壌の化学的変化の方法が含まれる。Soil Testing and Plant Analysis, R. L. Westerman (ed.), Soil Science of America, Inc., Madison (1980) 及び Methods of Soil Analysis, Parts 1 and 2, Chemical and Microbiological Properties, A. L. Page (ed.), Soil Science Society of America, Inc., Madison (1982)。

ブタクサ又はバシクルモン作物の生育は、優れた植物成育と釣り合った方法で植物に施肥をし、水を与えることを必然的に伴う。種々の植物病原微生物、線虫、昆虫、雜草、草食動物などの抑制のために、植物の有害生物抑制プログラムも用いなければならない。植物の収穫は多様な方法で行うことができる。植物は生育季節の間に1回又はそれ以上収穫することができるか、あるいは数年間収穫せずに放置し、死亡又は生存

供給することにより、あるいは汚染されたプール又は閉じ込めた水中の浮遊マット上で植物を生育させることにより行うことができる。植物養分は汚染水に直接適用することができ、あるいは葉に適用することができる。養分、特にリン酸塩を適用する場合、汚染媒体中で鉛を沈殿させる濃度に達しないように注意が必要である。養分の濃度の調節は汚染媒体と植物組織中の養分及び鉛の濃度の測定により実験的に行われ、当該技術分野における熟練者に周知の方法により行うことができる。

実験室条件下でブタクサ又はバシクルモンの種子は発芽に対していくらか抵抗性であり得る。発芽を容易にするために、植える前に種子を処理するのが多くの場合有用である。植物成長調節剤、窒素化合物又は呼吸阻害剤を用いた処理、酸に種子を浸して種皮に浸透させること、及び種子を極端な温度に暴露する方法を含むを種子の発芽を促進する多くの方法が既知である。最も好ましい方法は過硫酸で種子を処理し、その後豊富な量の脱イオン水で迅速に灌ぎ、最後に種子を脱イオン水に終夜浸す方法である。

植物、及び鉛を含むと思われる土壌試料は、鉛の濃度を決定する前に、閉じ込められた鉛を放出する処理をしなければならない。灰化、酸消化及び他の含む鉛の多くの方法が知られており、それらは Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice, H. M. Kingston (ed.), American Chemical Society, Washington (1988) 及び Soil Testing and Plant Analysis, R. L. Westerman (ed.), Soil Science of Amer-

有機成分を集め、一緒に加工することができる。収穫の方法は浄化すべき部位における汚染の性質及び重度に依存し、経済的因子及び調節因子により支配される。最も好ましい収穫の方法は生育季節の間に1回か又はそれ以上植物部分を収穫し、汚染媒体から最短時間で最大量の鉛を得ることである。

収穫後の植物からの鉛の濃縮は、嵩高い植物成分の直接熔融により行うことができ、あるいは熔融法の前に多くの体積減少段階を挿入することができる。植物成分の体積を減少させる方法には、焼却、嫌気的及び好気的消化、酸消化又はたい肥化が含まれる。最も好ましい濃縮の方法は、上記の体積減少法の1つ又はそれ以上を含み、その後直接熔融を行う方法である。鉛含有材料の熔融は当該技術分野において周知の方法であり、その方法に関する変法が Lead smelting and refining: its current status and future, M. Kazue, Lead-Zinc 1990, Proc. World Symp. Metall. Environ. Control 119th TMS Annu. Meet., 23-38 T. S. Mackey (ed.), Miner. Met. Mater. Soc., Warrendale, PA (1990) に示されており、その記載事項は引用することにより本明細書の内容となる。

本発明の他の実施態様は水性環境からの鉛の浄化のための水耕系におけるブタクサ又はバシクルモンの利用である。この実施態様の場合、植物の根は浄化すべき液体媒体と接触する。これは、植物を大きな水耕系で成育することにより、固体担体系（例えばワイアメッシュ、ピート、砂又は砂利）の上で植物を成育し、汚染液体を植物の根にポンプで

ica, Inc., Madison (1990) に略記が記載されている。最も好ましいのは、PROLABO (Questron Corp., Princeton NJ) により製造されたA-300モデルを代表とする開放容器マイクロ波ダイジェスターにおける消化である。消化するべき試料につき、マイクロ波放熱からの急速な加熱と共に酸処理を行い、閉じ込められた鉛を放出させる。過硫酸、及びその後過塩素酸を用いた処理が最も好ましい。

毒性重金属の分析のために多くの機器分析法が利用できる。最も普遍に用いられる方法に、フレーム・アンド・ファーネス (flame and furnace) 原子吸光分析 (AAS) ならびにアノード・ストリッピングボルタメトリー (anode stripping voltammetry) ならびにポーラログラフィー法がある。最も好ましいのは誘導結合型原子プラズマスペクトル分析 (inductively coupled atomic plasma spectroscopy) (ICP) であり、最も好ましい機器は SPECTROFLAME-ICP (Spectro analytical Instruments Inc., Fitchburg, MA) と類似の機器である。いずれのスペクトル分析法によって鉛の濃度を正確に決定するためにも、方法には類似の有機組成を有し、検出するべき既知の量の鉛を含むある標準が組み入れられなければならない。いずれの適した標準も用いることができるが、National Institute of Science and Technology (NIST) から得られる既知量の鉛を含む Pine Needle Standards 及び Buffalo River Sediment Standard

特表平7-508206 (6)

ds が最も好ましい。植物組織及び Sediment Standards につき、船を含むと思われる試料と共に酸消化及び ICP による分析を行う。

以下の実施例は本発明を例示するものであり、いかようにも本発明を制限するものではない。

実施例

実施例 1

船着植物の同定

植物及び土壤試料消化：

植物組織中の船の濃度の決定のために、最初に組織を以下の方法により消化した。船を含むと思われる植物組織を 80°C で 5 日間乾燥し、Wiley Mill (サイズ 10 メッシュ) を用いて粉碎した。200 μg の粉碎した植物組織を A-300 Automatic Microwave Digester (AMD) (PROLABO, (Quinton Corp., Princeton NJ) に入れた。AMD は 10 ml の濃硝酸を植物試料に加え、35% の動力が 10 分間適用された。続いて AMD は 5 ml の濃塩酸を試料に加え、35% の動力が 5 分間適用された。この直後に動力を 5 分間 40% に上げた。消化の後、10% の硝酸で試料を 50 倍に希釈し、0.45 μm フィルターを通して通過し、SPECTROFLAME-ICP (Spectro Analytical Instruments Inc. Fitchburg, MA) 上で船含有量を決定した。NIST から得た植物組織標準につき同一の消化液及び ICP 分析を行い、船分析のための標準として用いた。植物組織のために用いた NIST 標準は 10.8 mg Pb/kg を含む Pine Needles (ロット番号 1575) であり、植物組織 1 キログラム当たりのミリグラム船 (mg Pb/kg) を算出する標準として用いた。

b/kg を含む Pine Needles (ロット番号 1575) であり、植物組織 1 キログラム当たりのミリグラム船 (mg Pb/kg) を算出する標準として用いた。

土壤中に束縛された船は比較的消化を受け難く、消化法において追加の過塩素酸脱離を必要とする。船を含むと思われる土壤を空気乾燥し、0.5 g の試料を AMD に入れた。AMD は 10 ml の濃硝酸を試料に加え、35% の動力が 10 分間適用された。この直後に動力を 3 分間 40% に上げた。続いて 5 ml の濃塩酸を試料に加えられ、ダイジェスターは 8 分間、40% の動力に保持された。この後、40% の動力で追加の 3 分間、さらに 2 ml の過塩素酸が加えられた。消化の後、10% の硝酸を用いて試料を 50 倍に希釈し、0.45 μm フィルターを通して通過し、ICP を用いて船含有量を測定した。16.1 mg Pb/kg を含む NIST から得た Buffalo River Sediment Standards (ロット番号 2704) につき土壤試料と同一の消化液及び ICP 分析を行い、植物組織 1 キログラム当たりのミリグラム船を算出する標準として用いた。

被分媒体：

容易入手できる被分を用い、低リン酸塩基成育媒体を準備した。組成は下表 I に示す。

材料の 支度	最終濃度に 固形物をml/l	最終溶液 元素	被分元素 (濃度) μm						
			Fe	Al	Ca	Mg	Na	Si	Cl
1. 0.32 HgPO ₄	136.09		0.010		Fe	10.4			
2. 302.0 HgO	101.1		1.5		Al	1.0			
3. 491.0 HgSO ₄ ·7H ₂ O	246.5		2.0		Ca	1.0			
4. 412.0 Cr(OH) ₃ ·4H ₂ O	236.16		1.0		Mg	0.2			
5. 5.5 FeSO ₄ ·7H ₂ O	278.02		1.0		Na	1.0			
6. 18.4 Hg ₂ SO ₄ ·2H ₂ O	372.24		1.0		Si	0.2			
7. 71.4 KCl	71.55		1.0		Cl	0.13			
すべての被分 濃度において 1~7	0.124 HgNO ₃ 0.338 NaSO ₄ ·10H ₂ O 0.376 ZnSO ₄ ·7H ₂ O 0.189 CuSO ₄ ·5H ₂ O 0.376 HgCl ₂ 0.460 CoCl ₂ ·6H ₂ O 0.960 NiCl ₂ ·6H ₂ O 3.2 Pb(OH) ₂ (62.5% Pb, 重曹による) (1 g/l, Pb = 1000 ppm)		0.84 159.01 221.34 143.34 237.51 237.71 331.20 mg Pb/100 ml		EDTA Hg Al Ca Mg Na Si Cl	0.13 0.13 0.13 0.13 0.13 0.13 0.13 0.13			

船着植物の同定

船で汚染された部位からの 100 種類の植物試料を、各植物から葉及び幹を取ることにより無作為に集めた。各植物試料からの葉及び幹を 80°C で 5 日間乾燥し、10 メッシュのサイズのスクリーンを有する Wiley Mill を用いて粉碎した。粉碎の後、200 μg の試料を上記で既述した方法を用いて消化した。消化の後、ICP を用いて船含有量を決定し、データを表 II にまとめた。データからわかる通り、2 つの種 (アンブロシア種 (ブタクサ) 及びアボシヌム (バシクルモン)) のみが船の蓄積体の可能性があるとして同定された。ブタクサは 1 kg 当たり合計 8.39 mg の量の Pb を有し、他の場合は 2000 mg Pb/kg 以上の値を有した。ヘンプ バシクルモンは植物の地上部分で 349 mg Pb/kg の量に達した。この初期スクリーニングで船の量に関して調べた他の植物のすべての中のはほとんどが分類学的に同定されず、試料が表 II に示すデータを有するのみである。しかし未同定の植物のいずれも、分析した試料において 10~15 mg Pb/kg 以上の船の量を確認しなかった。このデータに基づき、汚染媒体からの船の浄化の場合、ブタクサが最も可能性を有するとして同定された。

表 II

日付	番号	植物の 種類	ICP数	希釈因子	標準曲線 範囲	合計 mg Pb/kg
8/30/91	56-3. 葉及び 幹	普通の ブタクサ	17.2	50	0-20	839
9/14/91	下部の葉	普通の ブタクサ	0.27	50	0-20	434
9/14/91	下部の葉	普通の ブタクサ	10.4	50	0-20	490

特表平7-508206 (7)

9/14/91 根	普通の ブタクサ	43.1	50	0-20	2125
9/14/91 根	普通の ブタクサ	42.9	50	0-20	2115
8/29/91 84. 葉及び 幹	ヘンブバ シクルモン	7.14	50	0-20	349
8/27/91 10. 葉及び幹		-20.3	50	0-1000	0
8/27/91 41. 葉及び幹		-12.8	50	0-1000	0
8/27/91 61. 葉及び幹		-6.65	50	0-1000	0
8/28/91 84. 葉及び幹		0.643	50	0-20	7
8/27/91 9. 葉及び幹		-18.6	50	0-1000	0
8/27/91 29. 葉及び幹		-9.44	50	0-1000	0
8/27/91 37. 葉及び幹		-6.81	50	0-1000	0
8/27/91 44. 葉及び幹		-5.38	50	0-1000	0
8/27/91 54. 葉及び幹		-8.35	50	0-1000	0
8/27/91 55. 葉及び幹		-9.91	50	0-1000	0
8/27/91 59. 葉及び幹		-12.3	50	0-1000	0
8/27/91 68. 葉及び幹		-16.5	50	0-1000	0
8/27/91 67. 葉及び幹		-5.93	50	0-1000	0
8/27/91 70. 葉及び幹		-10.4	50	0-1000	0
8/27/91 72. 葉及び幹		-10	50	0-1000	0
8/27/91 76. 葉及び幹		-7.37	50	0-1000	0
8/27/91 77. 葉及び幹		-14.9	50	0-1000	0

実施例2

船汚染土壌試料からのブタクサにおける鉛蓄積

ブタクサ種子の発芽:

ブタクサ種子は発芽に対して抵抗性であり得、実験室条件下で種子の発芽の速度を増すために以下の処理を用いた。ブタクサ種子を濃硫酸に30分間浸した。続いて種子を脱イオン水の急流浴で1分間灌ぎ、その後500mlの脱イオン水に24時間浸した。この方法の最後に種子を正常なインキュベーション条件下で植え付けた。

船汚染土壌からの鉛の蓄積:

土壌試料を船汚染部位から集め、実施例1に記載を示した方法に従って鉛含有量につき分析した。汚染部位からの土壌中の鉛含有量は750.0 mg Pb/kgであることが測定された。汚染部位からの土壌を室温で空気乾燥した。上記の方法により発芽させ、続いて鉛汚染土壌で成育したブタクサの実生を汚染土壌に移植し、表1に定義された低リン酸塩分媒体を用いて毎日水やりをした。実生の同一の1組を、正常な植物成育の指示体として鉛を含まないMETROMIX鉢植土壌(Grace/Sierra Horticultural Products Co. Milpitas, CA)に移植した。すべての植物をPGR-15成育室(Conviron Corp., Asheville, NC)中で、光の強度が980 μ Einsteins/m²/秒であり、25°Cの昼温及び20°Cの夜温において16時間が昼という条件下で30日間成育した。30日後に植物を収穫し、鉛の濃度を実施例1に記載の通りに植物の幹及び葉において決定した。葉及び幹における鉛の蓄積を示すデータを下表IIIにまとめる。鉛汚染土壌で成育した植物及び鉛一非含有METROMIX鉢植土壌で成育した植物の目視検査は、鉛汚染土壌で成育した植物の健康又は成育に明らかな悪影響がなかったことを示した。

表III

植物の種類	植物部分	合計mg Pb/kg
ブタクサ	葉	1251
ブタクサ	上部幹	7.75
ブタクサ	下部幹	218

データは、ブタクサが土壌から葉の組織に1kg当たり1251mgのPbを蓄積できることを示している。

実施例3

水耕系におけるブタクサ、バシクルモン及びテンサイによる鉛蓄積の比較

ブタクサ、テンサイ及びヘンプ バシクルモン植物を、表Iに記載の低リン酸塩分媒体を含む2ガロンの水耕液流系の2つに入れた。系に微素を与え、液体を混合するために微小バブラー管をポンプから挿入した。実験植物に液分溶液中でその1kg当たり1mgの一定量のPbを与えたが、標準植物の液分溶液はPbを含まなかった。実験及び標準植物をPGR-15成育室(Conviron Corp., Asheville, NC)において、昼時間が16時間であり、昼時温度が25°C及び夜時温度が20°Cであり、光の強度が980 μ Einsteins/m²/秒という同一条件下で30日間成育した。液分溶液の灌流は両方の系において8ml/時で開始した。灌流の流量は11日目に15ml/時に増加させ、19日目に再度15ml/時から30ml/時に増加させた。実験の結果中ずっと、実験系全体の鉛の濃度は1mg Pb/kgに維持した。両方の系からの流出を鉛の分析のために集めた。30日の最後に植物を収穫し、葉、幹及び根を鉛の含有量につき分析した。

データを下表IVにまとめる。

表IV

実験		
植物の種類	植物部分	合計mg Pb/kg
バシクルモン	葉	0.92
バシクルモン	幹	4.10
バシクルモン	根	68.20
テンサイ	葉	10.04
テンサイ	根	79.76
ブタクサ	葉	4.76
ブタクサ	幹	22.84
ブタクサ	根	46.92

標準

植物の種類	植物部分	合計mg Pb/kg
バシクルモン	葉	0
バシクルモン	幹	0
テンサイ	葉	0.64
テンサイ	根	0.32
ブタクサ	葉	0
ブタクサ	幹	0
ブタクサ	根	0

データからわかる通り、ブタクサは合計鉛蓄積の37.0%を葉及び幹に蓄積するが、テンサイはわずか11.2%を蓄積し、ヘンプ バシクルモンは6.8%を蓄積する。テンサイは合計で他の2つの植物のい

特表平7-508206 (8)

それよりも多くの船を蓄積する傾向があったが、船は細かい根系に汚染された。かくしてブタクサは植物の収穫可能な地上部分に船を蓄積する3~5倍大きな能力を示すので、ブタクサが最も好ましい蓄積体である。

実施例4

ブタクサによる有機船の蓄積

船汚染部位から集めた水を船の濃度に関して分析し、合計で14.92 mg Pb/kgの船を含み、その中の10.08 mg Pb/kgが有機船であることが見いだされた。有機船濃度は以下の方法で決定した。有機船を含むと思われる水を0.45 μのGelmanシリジフィルターを通して通過し、NaOHを用いた滴定によりpHを9.0に調節した。このpHで無機船は溶液から析出する。溶液を再度0.45 μGelmanシリジフィルターを通して通過し、ICPを用いて船の濃度を決定した。

実験系及び標準系の2つの水耕系を、有機船で汚染された水から船を蓄積するブタクサの能力を調べるために組み立てた。実験系は5つのブタクサの共生を含んだが、標準系は植物を含まなかった。0時の時点で、両方の系に船を含まない低リン酸塩養分媒体（表I）を30ml/時の一定の流量で灌流した。

実験の経過中ずっと、標準及び実験水耕系の両方に船汚染水を導入し、各系における水耕溶液を周期的間隔で船の含有量に関して分析した（表V）。実験は最時間が16時間及び100%蛍光下という成育条件下の室温で113時間行った。113時間の最後に植物を収穫し、根、葉及び幹を実施例1の方法に従って船の含有量に関して分析した。データを表Vにまとめる。

表V			
時間/時	標準/溶液中の合計 mg Pb/kg	実験/溶液中の合計 mg Pb/kg	実験による標準に対する船の%減少
0	0	0	0%
15	4.25	1.50	64%
40	9.28	2.81	70%
46	9.59	3.40	64%
66	9.99	3.60	64%
91	9.80	3.38	66%
113	9.91/有機 9.13 (81%)	3.36/有機 1.70 (51%)	66% 81% 収穫された 有機船

* 0時の時点で船汚染水は合計で14.92 mg Pb/kgという初期値を有し、10.08 mg Pb/kgが有機船であると決定された。

表Vからわかる通り、ブタクサ植物はわずか15時間後に汚染水試料の船含有量における64%減少を担い、その減少の程度は実験の終続中ずっと維持された。実験の最後に合計船濃度及び有機船濃度の両方を標準及び実験水耕溶液につき決定した。両方の場合に合計船の測定値は有機船の濃度に対応し、有機船が水耕溶液から浄化されたことを示した。表Vに示す根、葉及び幹の船含有量の分析に関するデータは、植物による船の蓄積が汚染水試料の船濃度の減少を担ったことを示している。

表VI

植物の種類	植物部分	合計 mg Pb/kg
ブタクサ	葉及び幹	25.36
ブタクサ	根	418.40

かくしてブタクサの利用は液体媒体からの船の浄化に有効である。

実施例5

ブタクサ又はバシクルモン作物を用いた船汚染部位の浄化

チュアリスト（state extension agriculturists）及び農業団体（farming community）の多くに良く知られている。植物-有害生物抑制プログラムを用いる。これには昆虫、線虫、植物病原体、雑草及び草食動物の抑制が含まれる。特定の植物有害生物の除去又は抑制のための警告は、地方の群農事課題、農業製品販売者ならびに多数の本及び雑誌から得ることができる。

収穫：

植物は生育季節の間に1回か又はそれ以上収穫する。植物は収穫装置を用い、得られる最大量の船を除去できる方法で収穫する。これは生牧草、干し草、まぐさ、麦草、穀物、穀又はバイオマスとしての利用目的とする作物を育てている農民に良く知られた収穫法及び装置を含む。

収穫後加工：

材料の収穫後加工には植物組織中の船を環境的に受容できるように改善又は発酵する1段階か又はそれ以上の段階が含まれる。収穫されたバイオマスは、船を含む高密度の低い体積の大きな燃焼可燃性の材料の取り扱いと調和した設計の焼却炉により直接加工する。船濃度、高密度を増し、全体の体積を減少させる予備加工段階が必要な場合、以下を用いる。バイオマスの濃縮は、圧気的消化（例えばたい肥バイオ）、雑気的消化（例えば密閉槽）、焼却（例えば灰化）、粉碎、切断、ペレット化又は化学的（湿式）消化（酸処理）を含む方法により行う。

収量：

1エーカーのブタクサ又はバシクルモンが1年に15~30トンの乾燥重量のバイオマスを生産することが予想される。その乾燥重量の0.2%~2%もの多くが蓄積船を構成していることも予想される。これは

部位の準備：

農場経営団体のほとんどに既知の物理的、化学的、又は燃焼法により非金属蓄積植物のほとんどを除去することにより、浄化するべき部位を準備する。種子又は実生を導入できるように土壌を物理的に搅乱する。この物理的搅乱は部位全体、又は植え付けの直接の領域のみに行うことができる。物理的搅乱は農業経営及び園芸において普通に行われる多くの機械的及び手動法により行うことができる。土壌の改良はこの操作の前に行われるが、これらの改良を植え付け時に、又は植物が成育する時に“片側施肥”として行うこともある。畑の裏面は、水の保持又は分散を容易にするために耕、あぜみぞ又は外囲（contour）などの物理的特徴が必要な場合以外は比較的の平らなままとする。

植え付け：

ブタクサ又はバシクルモンの種子、胚、実生又は移植植物の植え付けは手動で、又はそのような目的で設計された機械を用いて行われる。植え付けの深さは種子の寸法及び土性に従って農業及び園芸の実行に慣れた者に十分理解される方法で変える。肥料の添加物などの土壌改良物は、植え付け耕、あぜみぞ、又は穴の中、側又は下に、植え付け法の前、その間又は後に置く。

成育/保持：

ブタクサ又はバシクルモン植物に適宜肥料を与え、水やりをする。これらの適用の時期及び種類は、土壌条件ならびに色、高さ、形及び膨脹などの植物の健康に関する視覚による手掛かりに基づく。これらの適用の時期及び種類は葉の組織の元素分析に基づく勧告を考慮に入れなければならない。これらの方針はスタート・エキステンション・アグリカル

補正書の写し（翻訳文）提出書（特許法第184条
の7第1項）

平成6年12月30日

特許庁長官 高島 章殿

1. 特許出願の表示

PCT/US93/05996

2. 発明の名称

金属蓄積性植物を用いて汚染媒体から船及び有機船を得る方法

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国デラウェア州19898 ウィルミントン・
マーケットストリート1007

名称 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー

4. 代理人 〒107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自動車会館

氏名 (6078)弁理士 小田島平吉

電話 3585-2256 (ほか1名)



5. 補正書の提出年月日

1993年11月5日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の写し（翻訳文）

1通



請求の範囲

1. (i) アンブロシア種(Ambrosia sp.)又はアボシヌム種(Apocynum sp.)の生育に適した条件下において有機又は無機船種を含む媒体中で1つ又はそれ以上のアンブロシア種又はアボシヌム種植物を、植物部分が船を蓄積するのに十分な時間生育せしめ、

(ii) 媒体から植物を収穫し、

(iii) 船を蓄積する

段階から成る、船を含む媒体から船を得る方法。

2. 媒体が液体媒体、固体媒体、半固体媒体又はそれらの組み合わせである請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 植物の生育に必要な養分を媒体に加えることをさらに含む請求の範囲第1項に記載の方法。

4. 媒体が土壌、スラッジ又はたい肥である請求の範囲第2項に記載の方法。

5. 収穫を植物部分について行う請求の範囲第1項に記載の方法。

6. 収穫後に植物の生育を継続するのに十分な植物の部分が残る請求の範囲第5項に記載の方法。

7. 植物部分の脱水、焼却、焙融、好気的消化又は嫌気的消化により船の蓄積を行う請求の範囲第1項に記載の方法。

8. 船が植物の乾燥重量1kg当たり約100mgPb～約8000mgPbの濃度で蓄積される請求の範囲第1項に記載の方法。

9. アンブロシア種又はアボシヌム種を2回又はそれ以上収穫する請求の範囲第1項に記載の方法。

10. (i) アンブロシア種又はアボシヌム種の生育に適した条件下

において有機又は無機船種を含む媒体中で1つ又はそれ以上のアンブロシア種又はアボシヌム種植物を、植物部分が船を蓄積するのに十分な時間生育せしめ、

(ii) 媒体から植物を収穫する
段階から成る、船を含む媒体から船を得る方法。

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		International Application No. PCT/US 93/05995	
According to International Patent Classification CPC or to their National Classifications and IPC			
Int.Cl. 5 C02F3/32;		C22B13/00	
II. PRIOR SEARCHED			
National Patent Office Search			
Classification System		Classification System	
Int.Cl. 5 C02F ; C22B			
Information required under Article 13(1) of the Patent Cooperation Treaty to the Effect that such Documents are included in the Public Searchfile			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*			
Category	Code or Document,/ ¹ with reference, where appropriate, of the relevant passage ²	Submit to Class No. ³	
A	WATER RESEARCH, vol. 24 no. 2, February 1990, OXFORD GB pages 177 - 183 JAMES, S.K. ET AL. see page 177, column 2, paragraph 2 - 3 ---	1-4, 10	
A	ENVIRONMENTAL POLLUTION vol. 24 no. 2, February 1979, BARKING, ESSEX, ENGLAND pages 87 - 95 MENGER, H.A. ET AL. cited in the application see page 88, last paragraph - page 89, paragraph 1 ---	1, 5, 7, 10 -/-	
* Special attention is given to documents:			
1* documents which are of particular interest		7* documents published after the international filing date but before the priority date, which are of interest in determining the principles or novelty concerning the application	
2* documents not published or not otherwise disseminated prior to the priority date		8* documents of particular importance to the development of the application or to the examination of the application which may be used to determine the priority date	
3* documents which may show details on priority documents or earlier applications of the same inventor or assignee		9* documents of particular importance to the development of the application or to the examination of the application which may be used to determine the priority date	
4* documents relating to or used, discussions, use, exhibitions or lectures		10* documents which may be used to determine the priority date	
5* documents published prior to the international filing date but not later than one year before the priority date		11* documents of the same patent family	
IV. CERTIFICATION			
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Making the International Search Report	
03 SEPTEMBER 1993		16.09.93	
International Searching Authority			
European Patent Office			
Signature of International Officer GONZALEZ ARIAS, M.L.			

W. DOCL307977 IS COMPILED FOR PT RELEVANT		CONTINUED FROM THE SECOND SHEET	PCT/US 93/05998
Category	Character of Document, with indication, where appropriate, of the claimed average	Reference to Claim No.	
A	JOURNAL OF THE WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION vol. 60, no. 7, July 1988, WASHINGTON US pages 1253 - 1258 ZIERSCHKY, J. ET AL. see page 1255, left column, paragraph 3 ***	3,5,6	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 782, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class CD3, AN B2-1240E & JP,A,5 700 180 (UTSUNOMIYA TAKASHI) 5 January 1982 cited in the application see abstract *****	1,2,4,5, 7,10	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.